

[MENU](#)[SEARCH](#)[INDEX](#)[DETAIL](#)[BACK](#)[NEXT](#)

3 / 5

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-219221

(43)Date of publication of application : 18.08.1995

(51)Int.CI. G03F 7/027
G03F 7/027
G03F 7/027
G03F 7/004
G03F 7/033
H01L 21/027

(21)Application number : 06-014298

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 08.02.1994

(72)Inventor : FURUBAYASHI HIROMI
KAWAGUCHI TAKU
KIMURA JINKO

(54) PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND PHOTOSENSITIVE FILM USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a photosensitive resin compsn. excellent in adhesion to the base metal and chemical resistance by incorporating a polymer binder having carboxyl groups, a photopolymerizable compd. having a polymerizable ethylenically unsatd. bond in each molecule and epoxy modified self-crosslinkable acrylic resin.

CONSTITUTION: This photosensitive resin compsn. contains a polymer binder (A) having carboxyl grpups, a photopolymerizable compd. (B) having at least one polymerizable ethylenically unsatd. bond in each molecule and epoxy modified self-crosslinkable acrylic resin (C). A layer of this compsn. is laminated on a substrate film. The component(A) is, e.g. a copolymer of alkyl (meth) acrylate and (meth)acrylic acid with a vinyl monomer copolymerizable with them. The component(B) is, e.g. a compd. obtd. by adding α, β -unsaid. carboxylic acid to a compd. obtd. by allowing polyol such as polypropylene glycol di(meth) acrylate to react with α, β -unsatd. carboxylic acid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-219221

(43)公開日 平成7年(1995)8月18日

(51) Int.Cl. ⁶ G 03 F 7/027	識別記号 5 0 2 5 0 3 5 1 5 7/004 5 1 2	序内整理番号 7352-4M	F I H 0 1 L 21/ 30 審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁) 最終頁に続く	技術表示箇所 5 0 2 R
---	---	-------------------	--	-------------------

(21)出願番号 特願平6-14298

(22)出願日 平成6年(1994)2月8日

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 古林 寛巳

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(72)発明者 川口 卓

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(72)発明者 木村 仁子

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(74)代理人 弁理士 若林 邦彦

(54)【発明の名称】感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性フィルム

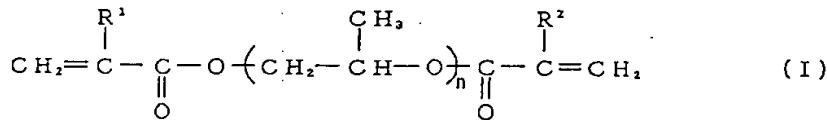
(57)【要約】

【目的】下地金属特にリードフレーム基材への密着性、耐エッチング性、耐薬品性等に優れた感光性樹脂組成物及び感光性フィルムを提供する。

【構成】(A)カルボキシル基含有バインダボリマー、(B)分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物及び(C)エポキシ変性自己架橋型アクリル樹脂を含有してなる感光性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) カルボキシル基含有バインダポリマー、(B) 分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物及び(C) エ*



(一般式(I)中、R¹及びR²は互いに独立して水素原子又はメチル基を表し、nは2~14の整数を表す)で示される化合物を含有する請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】 支持フィルム上に請求項1記載の感光性樹脂組成物の層を積層してなる感光性フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ICチップ搭載用リードフレーム(以下リードフレームと略す)製造に好適で優れた特性を有する感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 リードフレームの製造方法にはスタンピング(金型打ち抜き)による方法と、感光性液状レジスト又は感光性フィルムを用い、写真法にて像を形成した後、エッティングにより加工するエッティング法がある。スタンピング法は金型代が高いため多品種少量対応ができない、また、ICチップの高密度化に伴なう多ビン化対応(細細、狭小ピッチ)ができない等の問題がある。一方、光重合性液状レジスト及び感光性フィルムを用いるエッティング法では、金型が不用になり、多品種少量生産が可能となり、また多ビン化対応ができる利点があり、注目されつつある。

【0003】 エッティングレジストとして従来の感光性液状レジスト(PVA、ガゼイン等の水溶性高分子)を用いる方法は塗工に手間がかかる、塗工用設備投資が大きい、レジスト硬化にC_rを用いるため工程中に発生する廃液管理が必要となる、現像工程後に後加熱(80~120°C、10~60分)を必要とする等工程が煩雑である。また、従来の感光性フィルムはアクリルポリマ及びモノマーを用いたものなので、下地金属が銅の場合、密着性は良好であるが、下地金属が42アロイ(F_e/Ni=58/42)の場合、密着性が悪くエッティング時にもぐりが生じ易いと言う問題がある。

【0004】

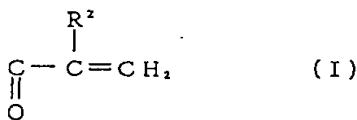
【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記した従来の技術の問題を解決し、下地金属(特に42アロイ)への密着性、耐エッティング性、耐薬品性等に優れた感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性フィルムを提供するものである。

【0005】

* ポキシ変性自己架橋型アクリル樹脂を含有してなる感光性樹脂組成物。

【請求項2】 (B) 光重合性化合物が一般式(I)

【化1】



【課題を解決するための手段】 本発明は、(A) カルボキシル基含有バインダポリマー、(B) 分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物及び(C) エポキシ変性自己架橋型アクリル樹脂を含有してなる感光性樹脂組成物並びに支持体フィルム上にこの感光性樹脂組成物の層を積層してなる感光性フィルムに関する。

【0006】 次に本発明の感光性樹脂組成物に含まれる成分について詳述する。本発明に(A)成分として用いられるカルボキシル基含有バインダポリマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸アルキルエステル[(メタ)アクリル酸とはメタクリル酸及びアクリル酸を意味する。以下同じ]と(メタ)アクリル酸とこれらと共に重合しうるビニルモノマーとの共重合体等が挙げられる。

これらの共重合体は、単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

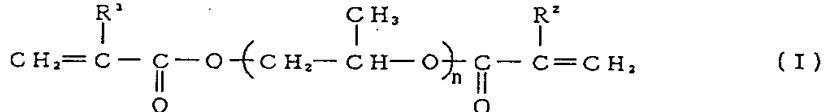
【0007】 (メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、(メタ)アクリル酸ブチルエステル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルエステル等が挙げられる。また、(メタ)アクリル

酸アルキルエステルや(メタ)アクリル酸と共に重合しうるビニルモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリルエステル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチルエステル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチルエステル、メタクリル酸グリシルエステル、2,2,2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレートアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、ステレン、ビニルトルエン等が挙げられる。

【0008】 本発明に(B)成分として用いられる分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物としては、例えば、ポリブロビレングリコールジ(メタ)アクリレート(ブロビレン基の数が2~14のもの)、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(エチレン基の数が2~14のもの)、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ポリブロビレングリコールジ(メタ)アクリレート

3
(プロピレン基の数が2~14のもの)、ジベンタエリスリトールベンタ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の多価アルコールに α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、ビスフェノールAジオキシエチレンジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAトリオキシエチレンジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAデカオキシエチレンジ(メタ)アクリレート等のビスフェノールAジオキシエチレンジ(メタ)アクリレート、トリメチロ

ルブロバントリグリシルエーテルトリアクリレート、
ビスフェノールAジグリシルエーテルアクリレート等*



(一般式(I)中、R¹及びR²は互いに独立して水素原子又はメチル基を表し、nは2~14の整数を表す)で示される化合物を含有することが42アロイへの密着性の点から好ましい。一般式(I)で示される化合物としては、例えば、APG-200(n=4、新中村化学工業(株)製)、APG-400(n=7、新中村化学工業(株)製)、APG-700(n=14、新中村化学工業(株)製)等が挙げられる。これらの一般式(I)で示される化合物の使用量は、(B)光重合性化合物100重量部に対して20~50重量部であることが好ましい。20重量部未満であると42アロイへの密着性向上効果が小さい傾向があり、50重量部を越えて特に利点はない。

[0010] 本発明に(C)成分として用いられるエポキシ変性自己架橋型アクリル樹脂として用いられるものは、例えば、ヒタロイド2632E(日立化成工業(株)製)、ヒタロイド2672D(日立化成工業(株)製)、ヒタロイド7800J-21(日立化成工業(株)製)等が挙げられ、ヒタロイド2632Eが好ましい。

[0011] 本発明において、成分(A)の配合量は、成分(A)及び成分(B)の総和100重量部に対して40~80重量部の範囲とすることが好ましい。40重量部未満では光硬化物が脆くなり易く、また感光性フィルムとして用いた場合、塗膜性に劣る傾向があり、80重量部を越えると感度が不充分となる傾向がある。

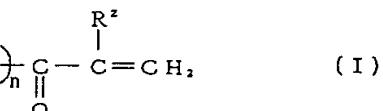
[0012] また、成分(C)の配合量は、成分(A)及び成分(B)の総和100重量部に対し、0.1~5重量部の範囲とすることが好ましい。この配合量が0.1重量部未満では効果がなく、5重量部を越えると現像残りによる不良及び安定性が極めて悪くなる等の不具合が起りやすくなる傾向にある。

[0013] 本発明の感光性樹脂組成物は、必要に応じて可塑剤、染料、顔料、イメージング剤、充填剤、密着性付与剤等を配合して使用することができる。

*のグリシル基含有化合物に α 、 β -不飽和カルボン酸を付加して得られる化合物、無水フタル酸等の多価カルボン酸と β -ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の水酸基及びエチレン性不飽和基を有する物質とのエステル化物、(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、(メタ)アクリル酸ブチルエステル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルエステル等の(メタ)アクリル酸のアルキルエステル、ウレタン(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

[0009] (B)光重合性化合物が一般式(I)

【化2】



[0014] 本発明の感光性樹脂組成物は、金属面、例えば、銅、ニッケル、クロム等の表面、好ましくは銅及び42アロイ表面上に、感光性フィルムとして用いられる。感光性フィルム中の感光性樹脂組成物層の厚みは用途により異なるが、乾燥後の厚みで1~100 μm 程度であることが好ましい。液状レジストの場合は、保護フィルムとしてポリエチレン、ポリプロピレン等の不活性なポリオレフィンフィルムなどが用いられる。

[0015] 感光性フィルムは、ポリエチル等の支持体フィルム上に感光性樹脂組成物を塗布乾燥することにより積層し、必要に応じてポリオレフィン等の保護フィルムを積層して得られる。感光性樹脂組成物は、必要に応じてアセトン、メチルエチルケトン、塩化メチレン、トルエン、メタノール、エタノール、ブロバノール、ブタノール、メチルグリコール、エチルグリコール、ブロピレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル等の溶剤又はこれらの混合溶剤と混合して溶液として塗布してもよい。

[0016] 前記の感光性樹脂組成物層は、アートワークと呼ばれるネガ又はポジマスクパターンを通して活性光線が照射された後、現像液で現像され、レジストパターンとされる。この際用いられる活性光線としては、例えば、カーボンアーチ灯、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ等の紫外線を有効に放射するものが用いられる。

[0017] 現像液としては、安全かつ安定であり、操作性が良好なものが用いられる、アルカリ現像型のフォトレジストでは炭酸ナトリウムの希薄溶液等が用いられる。現像の方法には、ディップ方式、スプレー方式等があり、高圧スプレー方式が解像度向上のためには最も適している。

[0018] 現像後に行われるエッティングには塩化第二銅溶液、塩化第二鉄溶液、アルカリエッティング液及び過酸化水素-硫酸素エッティング液等を用いることができるが、エッチファクターが良好な点から塩化第二鉄溶液が

好みしい。

【0019】

【実施例】次に、本発明を実施例により詳しく説明するが、本発明はこれらにより制限されるものではない。

【0020】実施例1～3及び比較例1～3

メタクリル酸/メタクリル酸メチル/アクリル酸エチル共重合体（重量比25/45/30、重量平均分子量25万）の25重量%メチルセロソルブ/トルエン（重量比8/2）溶液220g（固形分55g）（（A）成分）、1,7-ビス（9-アクリジニル）ヘプタン0.5g、N,N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン0.1g、シリコン系レベリング剤（SH-193、トーレシリコン（株））0.04g、マラカイトグリーン0.1g、トリプロモメチルフェニルスルフォン1.0g、ロイコクリスタルバイオレット1.0g、アセトン10g、トルエン10g及びメタノール3gを配合し溶液を得た。

【0021】この溶液に表1に示す（B）成分及び（C）成分を溶解させて感光性樹脂組成物の溶液を得た。次いで、この感光性樹脂組成物の溶液を25μm厚のポリエチレンテレフタレートフィルム上に均一に塗布し、100°Cの熱風対流式乾燥機で約10分間乾燥して感光性フィルムを得た。感光性樹脂組成物層の乾燥後の膜厚は、1.5μmであった。0.25mm厚42アロイ基材上に前記感光性樹脂組成物層を120°Cに加熱しなが

*らラミネートした。

【0022】次いで、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に、ネガフィルムを載置し、3kW高圧水銀灯（オーラ製作所社製、HMW-590）で30mJ/cm²の露光を行った。この際、光感度を評価できるように、ネガフィルムに光透過量が段階的に少なくなる領域（光学密度0.05を1段目とし、1段ごとに光学密度が0.15ずつ増加するステップタブレット）を設けた。

【0023】次いで、ポリエチレンテレフタレートフィルムを除去し、30°Cで1重量%炭酸ナトリウム水溶液を30秒間スプレーすることにより、未露光部分を除去し、その際、現像残りを目視観察した。さらに、42アロイ基材上に形成された光硬化膜のステップタブレットの段数を測定することにより、感光性樹脂組成物の光感度を評価した。その結果を表1に示す。光感度は、ステップタブレットの段数で示され、このステップタブレットの段数が高いほど、光感度が高いことを示す。

【0024】次いで現像処理したものを、塩化第二鉄溶液60°C240秒エッティングを行い、次いで3重量%NaOH、50°Cのシャワーを行い、レジストはくりし、エッティングもぐりの程度を観察した。結果を表1に示す。

【0025】

【表1】

表 1

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
成分(B)	BPE-1 ^{*1}	35	35	25	35	35	25
	MECHPP ^{*2}	10	10	10	10	10	10
	APG-400 ^{*3}	—	—	10	—	—	10
成分(C)	ヒタロイド2632E ^{*4}	1	5	1	—	10	—
	エッティングもぐり ^{*5}	○	◎	◎	×	○	△
	現像のこり ^{*6}	○	○	○	○	×	○
感 度		8.0	7.5	8.0	8.5	7.0	8.5

(注) 成分(B)及び成分(C)の数値は固形分のg数を示す。

*1: ビスフェノールAポリオキシエチレンジメタクリレート（新中村工業社製商品名）

*2: ヤーコロド-β-ヒドロキシプロビル-β'-メタクリロイルオキシエチル-ο-フタレート（大阪有機化学工業（株））

*3: ポリプロピレングリコールジアクリレート（新中村化学（株））

*4: エポキシ変性自己架橋型アクリル樹脂（日立化成工業（株））

*5: 評価基準 ○: エッティングもぐりなし

△: 5～20μのエッティングもぐりあり

○: 5μ未満のエッティングもぐりあり

*6: 評価基準 ○: 現像残りなし ×: 現像残りあり

×: 20μ以上のエッティングもぐりあり

【0026】表1から明らかなように、エポキシ変性自己架橋型アクリル樹脂を用いることにより、エッティングもぐりが改善され、更に、ポリプロピレングリコールジ

アクリレートを用いることでエッティングもぐりが改良されることが分かる。

【0027】

【発明の効果】本発明の感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性フィルムは、下地金属への密着性、耐エッチ*

フロントページの続き

(51)Int.Cl.*

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

G 03 F 7/033

H 01 L 21/027